

## TETRAFLUORO ETHYLENE / HEXAFLUORO PROPYLENE COPOLYMERS WITH BETTER DUCTILITY

**Publication number:** WO0044797

**Publication date:** 2000-08-03

**Inventor:** KAULBACH RALPH (DE); KILLICH ALBERT (DE); KLOOS FRIEDRICH (DE); LOEHR GERNOT (DE); MAYER LUDWIG (DE); PETERS ERIK (DE); BLONG THOMAS (US); DUCHESNE DENIS (US)

**Applicant:** DYNEON GMBH (DE); KAULBACH RALPH (DE); KILLICH ALBERT (DE); KLOOS FRIEDRICH (DE); LOEHR GERNOT (DE); MAYER LUDWIG (DE); PETERS ERIK (DE); BLONG THOMAS (US); DUCHESNE DENIS (US)

**Classification:**






**- international:** *B29C47/02; B29C47/00; C08F2/22; C08F8/22; C08F214/26; H01B7/02; H01B13/14; B29K27/12; B29L31/34; B29C47/02; B29C47/00; C08F2/12; C08F8/00; C08F214/00; H01B7/02; H01B13/06; (IPC1-7): C08F8/22; B29C47/00; C08F214/26*

**- european:** B29C47/00B2; C08F8/22; C08F214/26

**Application number:** WO2000EP00528 20000124

**Priority number(s):** DE19991003657 19990129; US19990117780P 19990129

### Also published as:

 EP1165632 (A1)  
 EP1165632 (A0)  
 CA2360025 (A1)  
 EP1165632 (B1)  
 TR200102130T (T2)

more >>

### Cited documents:

 EP0222945  
 WO9405712

**Report a data error here**

### Abstract of WO0044797

The invention relates to a fluorinated ethylene propylene copolymer which is processed from the melt by fusion granulation and which consists essentially of monomer units of 78 to 95 wt. % tetrafluoroethylene, 5 to 22 wt. % hexafluoropropene and not more than 3 mol % fluorinated monomers that can be copolymerised with a mixture of tetrafluoroethylene and hexafluoropropene. Said copolymer has a molar ratio of weight average to number average of less than 2, has less than 80 unstable terminal groups per  $1 \times 10^6$  carbon atoms and is produced by aqueous emulsion polymerisation. The copolymer is coagulated after polymerisation and then agglomerated. The agglomerate is isolated and dried to form a free flowing product, partial sintering being prevented. Said product is brought into contact with an effective amount of fluorine at a temperature between 60 DEG C and the preliminary sintering temperature, whereby unstable terminal groups are converted into stable terminal groups. The fusion granulate is advantageously treated with ammonia or a compound which liberates ammonia, in water. The product can be used for coating wires and cables.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

WO0044797

**Title:**  
**TETRAFLUORO ETHYLENE / HEXAFLUORO PROPYLENE COPOLYMERS  
WITH BETTER DUCTILITY**

**Abstract:**

The invention relates to a fluorinated ethylene propylene copolymer which is processed from the melt by fusion granulation and which consists essentially of monomer units of 78 to 95 wt. % tetrafluoroethylene, 5 to 22 wt. % hexafluoropropene and not more than 3 mol % fluorinated monomers that can be copolymerised with a mixture of tetrafluoroethylene and hexafluoropropene. Said copolymer has a molar ratio of weight average to number average of less than 2, has less than 80 unstable terminal groups per  $1 \times 10^6$  carbon atoms and is produced by aqueous emulsion polymerisation. The copolymer is coagulated after polymerisation and then agglomerated. The agglomerate is isolated and dried to form a free flowing product, partial sintering being prevented. Said product is brought into contact with an effective amount of fluorine at a temperature between 60 DEG C and the preliminary sintering temperature, whereby unstable terminal groups are converted into stable terminal groups. The fusion granulate is advantageously treated with ammonia or a compound which liberates ammonia, in water. The product can be used for coating wires and cables.

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> :</b> <b>C08F 8/22, 214/26, B29C 47/00</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44797</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 3. August 2000 (03.08.00)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP00/00528 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 24. Januar 2000 (24.01.00) <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 199 03 657.8      29. Januar 1999 (29.01.99)      DE 60/117,780      29. Januar 1999 (29.01.99)      US <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> DYNEON GMBH [DE/DE]; D-84504 Burgkirchen (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> KAULBACH, Ralph [DE/DE]; Fadingerstrasse 21, D-84547 Emmerting (DE). KILLICH, Albert [DE/DE]; Ludwigshafener Strasse 4, D-84508 Burgkirchen (DE). KLOOS, Friedrich [DE/DE]; Birkenstrasse 15, D-84556 Kastl (DE). LÖHR, Gernot [DE/DE]; Schneibsteinstrasse 6, D-84508 Burgkirchen (DE). MAYER, Ludwig [DE/DE]; Madlstrasse 8, D-84508 Burgkirchen (DE). PETERS, Erik [DE/DE]; Brunthalerstrasse 22c, D-84518 Garching (DE). BLONG, Thomas [US/US]; 7426 Chesham Lane, Woodbury, MN 55125 (US). DUCHESNE, Denis [US/US]; 1554 Corral Lane, Woodbury, MN 55125 (US).		<b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> DYNEON GMBH; D-84504 Burgkirchen (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> TETRAFLUORO ETHYLENE / HEXAFLUORO PROPYLENE COPOLYMERS WITH BETTER DUCTILITY <b>(54) Bezeichnung:</b> TETRAFLUOR ETHYLEN / HEXAFLUOR PROPYLEN COPOLYMERE MIT BESSERER AUSZIEHBARKEIT <b>(57) Abstract</b> <p>The invention relates to a fluorinated ethylene propylene copolymer which is processed from the melt by fusion granulation and which consists essentially of monomer units of 78 to 95 wt. % tetrafluoroethylene, 5 to 22 wt. % hexafluoropropene and not more than 3 mol % fluorinated monomers that can be copolymerised with a mixture of tetrafluoroethylene and hexafluoropropene. Said copolymer has a molar ratio of weight average to number average of less than 2, has less than 80 unstable terminal groups per <math>1 \times 10^6</math> carbon atoms and is produced by aqueous emulsion polymerisation. The copolymer is coagulated after polymerisation and then agglomerated. The agglomerate is isolated and dried to form a free flowing product, partial sintering being prevented. Said product is brought into contact with an effective amount of fluorine at a temperature between 60 °C and the preliminary sintering temperature, whereby unstable terminal groups are converted into stable terminal groups. The fusion granulate is advantageously treated with ammonia or a compound which liberates ammonia, in water. The product can be used for coating wires and cables.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Ein aus der Schmelze verarbeitbares, schmelzgranuliertes FEP-Copolymer, das im wesentlichen aus Monomereinheiten von 78 bis 95 Gew.-% Tetrafluorethylen, 5 bis 22 Gew.-% Hexafluorpropen und höchstens 3 Mol-% an fluorierten Monomeren besteht, die mit einem Gemisch von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropen copolymerisierbar sind, ein molares Verhältnis von Gewichtsmittel zu Zahlenmittel von weniger als 2 und weniger als 80 instabile Endgruppen pro <math>1 \cdot 10^6</math> Kohlenstoffatome aufweist, wird durch wässrige Emulsionspolymerisation erhalten. Nach der Polymerisation wird das Copolymer koaguliert, das koagulierte Copolymer agglomeriert, das Agglomerat isoliert, unter Vermeidung von Teilsintern zu einem frei fließenden Produkt getrocknet, dieses bei 60 °C bis zur Vorsintertemperatur mit einer wirksamen Menge an Fluor in Berührung gebracht, wobei instabile Endgruppen in stabile Endgruppen überführt werden. Das Schmelzgranulat wird vorteilhaft in Wasser mit Ammoniak oder einer Verbindung, die Ammoniak freisetzt, behandelt. Das Produkt eignet sich zur Beschichtung von Drähten und Kabeln.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

5

Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen-Copolymere mit  
besserer Ausziehbarkeit

10

Sachgebiet der Erfindung

15

Die vorliegende Erfindung betrifft Schmelzgranulate von  
aus der Schmelze verarbeitbaren Copolymeren aus  
Tetrafluorethylen (TFE) und Hexafluorpropylen (HFP) mit  
verbesserter Verarbeitbarkeit für Draht- und  
Kabelanwendungen und ein Verfahren zur Verwendung dieses  
Polymers zur Beschichtung von Draht- und Kabelleitern.

20

Hintergrund

25

Aus der Schmelze verarbeitbare Copolymere mit TFE und HFP  
sind unter der Bezeichnung FEP bestens bekannt. Als  
perfluorierte Thermoplaste haben solche Copolymere  
einzigartige Endanwendungseigenschaften wie  
Chemikalienbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit,  
Schwerentflammbarkeit, thermische Stabilität und  
ausgezeichnete elektrische Eigenschaften. Wie andere  
Thermoplaste läßt sich FEP in einfacher Weise zu  
beschichteten Drähten, Schläuchen, Rohren, Folien und  
Filmen formen.

35

Wegen seiner hervorragenden thermischen Stabilität und  
weil es praktisch nicht entflammbar ist, wird FEP häufig  
als Konstruktionsmaterial für Hallen und  
Versammlungsräume verwendet, um die strengen  
Brandschutzaufgaben zu erfüllen. FEP empfiehlt sich wegen  
seiner hervorragenden dielektrischen Eigenschaften auch

sehr für die Verwendung in Datenübertragungskabeln  
(EP-A-423 995).

Bei der Extrusionsbeschichtung von Drähten und Kabeln  
5 sind hohe Verarbeitungsgeschwindigkeiten gefordert.  
Derartigen hohen Extrusionsraten sind jedoch bei vielen  
Thermoplasten durch Schmelzebrüchen Grenzen gesetzt.  
Schmelzebrüche führen zu rauen Oberflächen und/oder  
ungleichmäßigen Wandstärken. Daher wird angenommen, daß  
10 man zur Erhöhung der Extrusionsgeschwindigkeit ein  
Copolymer mit sehr breiter Molekulargewichtsverteilung  
verwenden sollte, beispielsweise bei den FEPs gemäß  
US-A-4 552 925.

15 Um die Molekulargewichtsverteilung wesentlich zu  
verbreitern, wird meist eine Mischung von mindestens zwei  
FEPs mit stark unterschiedlichem Molekulargewicht  
verwendet. Die Molekulargewichte werden meist anhand von  
Schmelzeviskosität oder Schmelzflußindex (MFI-Wert)  
20 charakterisiert. Die gewünschten Mischungen werden  
oftmals dadurch erhalten, daß man die Komponenten separat  
durch Polymerisation herstellt und sie anschließend in  
Form von Latices, Perlen oder flaumigen Produkten vor der  
Schmelzgranulierung vermischt. Die Herstellung dieser  
25 Mischungen ist deshalb mühsam und teuer.

Andere FEP-Mischungen werden in DE 26 13 642 und  
DE 26 13 795 offenbart.

30 Diese Mischungen sind angeblich vorteilhaft, um das  
während des Stabilisationsvorgangs von FEP auftretende  
Schäumen zu unterdrücken. Dabei behandelt man das Harz  
bei hohen Temperaturen (bis 400 °C), vorzugsweise mit  
Wasserdampf. Mit Hilfe dieses Verfahrens werden thermisch  
35 instabile Endgruppen (größtenteils COOH- und

CONH<sub>2</sub>-Gruppen) beseitigt. Diese Endgruppen können leicht mittels IR-Spektroskopie detektiert werden.

Diese Mischungen weisen eine sehr breite  
5 Molekulargewichtsverteilung auf, was nach allgemeiner Auffassung der Fachleute die Extrudierbarkeit verbessert.

Für die Verarbeitung von FEP, insbesondere für Draht-  
ummantelungen, müssen thermisch instabile Endgruppen  
10 entfernt werden. Die Zersetzungsreaktion der instabilen Endgruppen, die in "Modern Fluoropolymers", Herausgeber John Scheirs, Wiley & Sons 1997, Seite 228, beschrieben wird, führt zu Blasen und Löchern in den Endprodukten. Die Schmelzgranulierung von nicht  
15 stabilisierten Polymerharzen führt zu Korrosionsschäden an den verwendeten Apparaturen und zu Metallverunreinigungen des hergestellten Schmelzgranulats. Die in DE 26 13 642 und DE 26 13 795 beschriebenen Stabilisierungsverfahren sind jedoch  
20 schwierig durchzuführen, da sie wegen der Verwendung von Wasserdampf Korrosionsprobleme an den verwendeten Apparaturen aufwerfen.

Metallverunreinigungen sind schwierig zu beherrschen und  
25 können zum Abbau und zur Zersetzung des Copolymers bei hohen Verarbeitungstemperaturen führen. Diese Zersetzung führt zu Verfärbungen und Abbau sowie zu Verlegungen an Düsen. Hierbei handelt es sich um Ansammlungen von Molekülfraktionen des Polymers an der Oberfläche des  
30 Düsenausgangs, die den Beschichtungsprozeß negativ beeinflussen. Außerdem können auch sogenannte "Kegelbrüche" auftreten. Beim Beschichten eines Drahts wird das schmelzflüssige Polymer in Form eines Rohrs oder Mantels extrudiert und mittels Vakuum auf den Draht  
35 aufgezogen. Kegelbrüche sind Unterbrechungen oder Brüche, die bei diesem Prozeß auftreten. Jedesmal wenn ein

solcher Kegelbruch auftritt, muß man den Beschichtungsprozeß neu beginnen und warten, bis das System wieder ins Gleichgewicht kommt. Dies führt dazu, daß es schwierig wird, lange Betriebszeiten zu erreichen. Außerdem verringert sich die Produktivität.

Des weiteren müssen die Extrusionstemperaturen so niedrig wie möglich gehalten werden, um Zersetzungsreaktionen und der daraus resultierenden Abgabe toxischer Gase entgegenzuwirken, deren Geschwindigkeit mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. Andererseits bewirken niedrige Extrusionstemperaturen höhere Schmelzeviskositäten und damit ein früheres Auftreten von Schmelzebrüchen. Eine Erniedrigung der Schmelzegrenzviskosität durch Verringerung des Molekulargewichts führt zu schlechteren mechanischen Eigenschaften.

Daraus ergibt sich, daß das Material nicht nur durch Eliminierung der thermisch instabilen Endgruppen, sondern auch durch Vermeidung von Metallverunreinigungen und gegenüber scherendem und/oder thermischem Abbau anfälligeren Mw-Fraktionen thermisch stabiler gemacht werden sollte.

Eine weitere Möglichkeit zur Eliminierung instabiler Endgruppen ist die Nachfluorierung, beispielsweise gemäß GB-A-1 210 794, US-A-4 743 658 und EP-B-457 225. Im allgemeinen setzt man bei diesem Verfahren mit Stickstoff verdünntes elementares Fluor ein und arbeitet bei erhöhten Temperaturen bis zum Schmelzbereich des Polymers. Das Polymer kann hierbei in Form von Schmelzgranulaten, Agglomeraten oder flaumigen Produkten fluoriert werden. Auch hierbei sind allzu starke Verunreinigungen mit Metallen zu vermeiden.



In EP-B-222 945 wird die Fluorierung von gehärteten Agglomeraten beschrieben, die dort als Granulat bezeichnet werden.

- 5 Die Fluorierung führt zu perfluorierten Endgruppen, wohingegen die oben beschriebene Behandlung mit feuchter Hitze mechanistisch nicht zur Bildung eines durchfluorierten Polymerharzes führen kann. Es ist anzunehmen, daß in diesem Fall in der Hauptkette des
- 10 Polymers insertierte Doppelbindungen vorhanden sind, die eine inhärente thermische Instabilität bewirken. Diese Bindungen bewirken möglicherweise die Verfärbungen bei langandauernder Einwirkung hoher Temperaturen.
- 15 In US-A-4 626 587 wird eine weitere FEP-Abbaureaktion beschrieben. Hierbei soll die Reaktion damit beginnen, daß zunächst bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes HFP-Diaden in der Kettenmitte gespalten werden. Solche Diaden bilden sich bei der radikalischen Polymerisation
- 20 durch Rekombination der entsprechenden Polymerradikale als Abbruchsritt. Die Zerstörung der Diaden unter den Verarbeitungsbedingungen führt zu einer Halbierung des Molekulargewichts dieser Polymerketten, was die mechanischen Eigenschaften des Polymers negativ
- 25 beeinflußt, und außerdem zur Bildung von instabileren Endgruppen. Gemäß US-A-4 626 587 werden derartige Diaden durch Einwirkung sehr hoher Scherraten auf das Material bei einer Temperatur, die deutlich über dem Schmelzpunkt liegt, zerstört. Dieses Verfahren ist außerdem sehr
- 30 teuer.

Ein weiteres Verfahren zur Verminderung der Instabilität der Hauptkette wird in EP-A-789 038 offenbart. Dabei wird die Terminierung von Polymerradikalen durch Verwendung

35 von relativ großen Mengen eines Kettenübertragungsmittels unterdrückt.

Kurzdarstellung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung stellt ein Material für Draht- und Kabelbeschichtungen bereit, das bei höheren Geschwindigkeiten und höheren Temperaturen verarbeitet werden kann und längere Maschinenlaufzeiten ermöglicht. Die Erfindung stellt weiterhin ein Herstellungsverfahren bereit, das wirtschaftlicher und in Bezug auf gleichbleibende Qualität besser steuerbar ist. Außerdem stellt die Erfindung ein Verfahren zur Verringerung von Düsenverlegungen und der Häufigkeit von Kegelbrüchen bei der Extrusionsbeschichtung von Drähten oder Kabeln bereit.

Detaillierte Beschreibung

Bei dem erfindungsgemäßen Polymer handelt es sich um ein Copolymer von TFE und HFP. Es weist einen HFP-Gehalt im Bereich von 5 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 18 Gew.-%, einen TFE-Gehalt von 95 bis 78 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 82 Gew.-%, auf und enthält gegebenenfalls bis zu 3 Mol-% eines fluorierten Monomers, das mit HFP und TFE copolymerisierbar ist. Bei dem gegebenenfalls vorhandenen Comonomer handelt es sich vorzugsweise um einen Perfluoralkylvinylether gemäß EP-A-789 038 und DE-C-27 10 501. Der Monomergehalt kann IR-spektroskopisch ermittelt werden, wie es in US-A-4 552 925 beschrieben ist. Die erfindungsgemäßen Polymere haben in der Regel einen Schmelzpunkt von 240 bis 275 °C, vorzugsweise 245 bis 265 °C.

Das erfindungsgemäße Polymer ist im wesentlichen frei von thermisch instabilen Endgruppen, deren Entfernung durch Nachfluorierung der Agglomerate erfolgt. Unter "im wesentlichen frei von Endgruppen" sind weniger als

80 Endgruppen pro Million Kohlenstoffatome, bevorzugt weniger als 40 Endgruppen und besonders bevorzugt weniger als 30 Endgruppen pro Million Kohlenstoffatome zu verstehen. Die Substanz weist in Bezug auf Metalle einen hohen Reinheitsgrad auf, das heißt, daß der Gesamtgehalt an Eisen, Chrom und Nickel unter 200 ppb (= parts per billion), vorzugsweise unter 100 ppb, liegt.

Das zur Beschichtung von Draht- und Kabelleitern verwendete erfindungsgemäße Polymer weist eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung auf, das heißt ein Mw/Mn-Verhältnis von weniger als 2 (Mw = Gewichtsmittel, Mn = Zahlenmittel des Molekulargewichts). Der Mindestwert für dieses Verhältnis beläuft sich auf 1,5. Dies steht im Gegensatz zu den für Drahtbeschichtungen mit hohen Extrusionsraten empfohlenen FEP-Qualitäten, für die eine breite Molekulargewichtsverteilung angeraten wird. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung wird nach der Methode von W. H. Tuminello, Polym. Eng. Sci. 26, 1339 (1986) bestimmt. Für die Hochgeschwindigkeitsdrahtextrusion ist der MFI-Wert des Polymers  $\geq 15$ . Niedrigere MFI-Werte sind für andere Anwendungen brauchbar, wie zum Beispiel geschäumtes Koaxialkabel. Dieses Polymer ist vorzugsweise im wesentlichen frei von instabilen Endgruppen. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich dabei um das erfindungsgemäße Polymer.

Ein schmelgranuliertes erfindungsgemäßes Copolymer mit einem MFI-Wert von 24 und 15 Gew.-% HFP kann wie unten beschrieben hergestellt werden. Dieses Polymer kann mit einem Drahtbeschichtungsextruder bei beispielsweise 390 °C (735 °F) mit einer Geschwindigkeit von 454 m/min (1500 Fuß/min) über eine Maschinenlaufzeit von 6 Stunden betrieben werden, und zwar ohne Verfärbung, ohne Auftreten wesentlicher Düsenverlegungen und mit weniger Kegelbrüchen als mit handelsüblichen FEP-Qualitäten. Die

Ursachen für die überraschend gute Leistung sind nicht ganz geklärt.

5 Trotz enger Molekulargewichtsverteilung lassen sich hohe Verarbeitungsraten erreichen. Wie oben bereits ausgeführt wurde, geht man in der Fachwelt davon aus, daß zur Erzielung von derartig hohen Verarbeitungsraten eine breite Molekulargewichtsverteilung erforderlich ist. Es wurde nun gefunden, daß eine enge  
10 Molekulargewichtsverteilung besser ist, wodurch ein herrschendes Vorurteil überwunden wird.

Darüber hinaus tritt bei der Verarbeitung keinerlei Verfärbung auf. Dies ist ein Indiz dafür, daß keine  
15 Zersetzungsreaktion stattfindet. Der MFI-Wert des extrudierten Materials ist praktisch unverändert. Die Zahl der mittels IR detektierbaren Endgruppen nimmt nicht zu. Aus diesen beiden Befunden ist zu schließen, daß kein signifikanter Kettenabbau stattfindet. Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß in dem Material keine schwachen  
20 Hauptkettenbindungen, wie beispielsweise HFP-Diaden (US-A-4 626 587), vorhanden sind.

Wie das Fehlen von Verfärbungen sowie der nahezu  
25 unveränderte MFI-Wert und die nahezu unveränderte Zahl von Endgruppen beweisen, tritt selbst bei höheren Verarbeitungstemperaturen keine nennenswerte Zersetzung auf. Es wird angenommen, daß dies zu verminderter Düsenverlegung und der starken Abnahme der Häufigkeit von  
30 Kegelbrüchen führt. Damit zeichnet sich das erfindungsgemäße Copolymer durch eine überraschend hohe thermische Stabilität selbst unter Scherbelastung aus. Daher kann das erfindungsgemäße Polymer auch für andere Anwendungszwecke mit Vorteil eingesetzt werden.

Der Nachweis des Fehlens von Zersetzungsreaktionen ist  
überraschend und noch nicht ganz geklärt. Es wird  
angenommen, daß Metallverunreinigungen, insbesondere  
Schwermetalle wie Eisen, Nickel und Chrom, eine  
5 Zersetzungsreaktion induzieren könnten. In der Tat ergab  
die Neutronenaktivierungs-Analyse, daß das verwendete  
Material nur weniger als 50 ppb an Eisen-, Nickel- und  
Chromionen enthielt. Das erfindungsgemäße Copolymer kann  
somit als hochrein eingestuft werden.

Das erfindungsgemäße Polymer kann nach dem nachstehend  
beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

Die Polymerisation kann als radikalische wäßrige  
15 Emulsionspolymerisation durchgeführt werden, wie sie im  
Stand der Technik bekannt ist (siehe US-A-2 946 763). Als  
Initiatoren verwendet man Ammonium- oder  
Kaliumperoxodisulfat. Als Emulgatoren werden  
Standardemulgatoren, wie zum Beispiel das Ammoniumsalz  
20 der Perfluorooctansäure, verwendet. Der Formulierung  
können Puffersubstanzen, wie zum Beispiel  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$   
oder  $\text{NaHCO}_3$ , zugesetzt werden. Man verwendet übliche  
Kettenübertragungsmittel, wie zum Beispiel  $\text{H}_2$ , niedere  
Alkane, Methylenfluorid oder Methylenchlorid. Chlor- und  
25 bromhaltige Kettenübertragungsmittel sollten vermieden  
werden. Diese Komponenten können bei der Fluorierung  
starke Korrosionsschäden verursachen. Die  
Polymerisationstemperatur kann 40 bis 120 °C und  
vorzugsweise 50 bis 80 °C betragen; der  
30 Polymerisationsdruck kann 8 bis 25 bar, vorzugsweise  
10 bis 20 bar, betragen. HFP wird vorgelegt und dem  
Reaktor nach den Regeln der Copolymerisation zudosiert  
[siehe zum Beispiel "Modern Fluoropolymers", Herausgeber  
John Scheirs, Wiley & Sons (1997), Seite 241]. Die  
35 bevorzugte Polymerisationsformulierung ist frei von  
Alkalimetallsalzen.

Des weiteren wird die Copolymerisation bevorzugt so durchgeführt, daß im Gegensatz zu EP-A-789 038 kein Kettenübertragungsmittel verwendet wird.

Kettenübertragungsmittel führen automatisch zu einer  
5 Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung. Die Auftragung der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen die Zeit soll die Form der in "Modern Fluoropolymers", Herausgeber John Scheirs, Wiley & Sons, 1997, Seite 226, beschriebenen Kurve aufweisen. Wie in dieser  
10 Veröffentlichung angegeben wird, kann das Mw/Mn-Verhältnis leicht aus den Auftragungen der Geschwindigkeit gegen die Zeit in Abwesenheit eines Kettenübertragungsmittels mittels Gleichung (6), Seite 230, berechnet werden, wobei angenommen wird, daß  
15 der Abbruch ausschließlich durch Rekombination erfolgt. Die Rekombination führt bei niedrigen Umsätzen zu einem Mw/Mn-Verhältnis von 1,5. Ein hauptsächlich durch Kettenübertragung erfolgender Abbruch führt zu einem Mw/Mn-Verhältnis von 2.

20 Die radikalische Polymerisation kann auch in einem nichtwässrigen Medium, zum Beispiel R 113, durchgeführt werden, wie es in US-A-3 528 954 beschrieben wird. Dieses nichtwässrige Verfahren ist jedoch nicht bevorzugt, weil  
25 angenommen wird, daß es aufgrund des in dieser "Suspensionspolymerisation" auftretenden Geleffekts auch niedrigere Anteile an hochmolekularen Produkten liefert. Wahrscheinlicher ist, daß schwache Hauptkettenbindungen (HFP-Diaden) durch den Geleffekt entstehen. Das Auftreten  
30 eines Geleffekts bei der wässrigen Emulsionspolymerisation ist völlig unwahrscheinlich, weil Kettenwachstum und -abbruch an der Oberfläche der Latex-Partikel stattfinden.

35 Die bei der Polymerisation anfallende Dispersion wird mechanisch mit einem Homogenisator koaguliert (siehe

EP-B-591 888) und mit einer nicht mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeit, beispielsweise Benzin, agglomeriert, wie es im Stand der Technik gut bekannt ist (siehe "Modern Fluoropolymers", Herausgeber John Scheirs, Wiley & Sons, 1997, Seite 227). Bei den Agglomeraten handelt es sich um freifließende Perlen mit einem Durchmesser von 0,5 bis 2 mm. Die Freifließbarkeit ist im Hinblick auf die technisch sichere Durchführung der folgenden Aufarbeitungsschritte bevorzugt. Die Trocknung des Agglomerats erfolgt durch Spülen mit Stickstoff und dann unter mäßigem Vakuum bei Temperaturen bis zu 180 °C.

Eine chemische Koagulation des Agglomerats ist ebenfalls möglich. Hierzu verwendet man jedoch im allgemeinen Säuren. Dies ist nicht bevorzugt, da es zu sehr hohen Gehalten an Metallverunreinigungen bei allen nachfolgenden Aufarbeitungsschritten führt. Das Agglomerat kann dann bei Temperaturen von 60 bis 150 °C, vorzugsweise bei 100 bis 140 °C, mit einer Mischung von Fluor in Stickstoff fluoriert werden. Die Mischung enthält im allgemeinen 10 Gew.-% Fluor. Die Fluorierung wird so lange fortgesetzt, bis 90 bis 95 % der Endgruppen des ursprünglichen Agglomerats eliminiert worden sind. Höhere Fluorierungstemperaturen können zu einer schwer zu kontrollierenden Änderung des MFI-Wertes führen, der bis zu 30 % betragen kann. Dies kann zu einer Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führen und die Leistungsfähigkeit negativ beeinflussen. Infolgedessen wird keine Reproduzierbarkeit erreicht, wodurch die Qualität und die Einheitlichkeit von Drähten und Kabeln, die mit dem Polymer beschichtet sind, negativ beeinflußt wird. Da die Reaktionszeiten durch höhere Temperaturen nicht wesentlich verkürzt wurden, werden höhere Fluorierungstemperaturen nicht als vorteilhaft eingestuft. Darüber hinaus können hohe Temperaturen dazu führen, daß das Agglomerat vorsintert oder sogar sintert

und das Material an der Apparatewand klebenbleibt. Die Fluorierung wird in einem Taumeltrockner durchgeführt, der das Material in Bewegung hält. Auf diese Weise werden homogenere Reaktionsbedingungen erzielt. Das

5 freifließende Agglomerat soll möglichst keine Feinanteile enthalten und mechanisch so stabil sein, daß sich bei der Nachbehandlung im wesentlichen keine Feinanteile bilden. Feinanteile können die Zuverlässigkeit der

Verfahrensführung negativ beeinflussen. Auf eine Härtung

10 des Agglomerats, wie sie in EP-B-222 945 beschrieben wird, kann hier verzichtet werden.

Die Fluorierung des Agglomerats hat zwei Vorteile. Sie ist nicht diffusionskontrolliert, da sich die Endgruppen

15 an der Oberfläche der Latexpartikel befinden. Die Reaktionszeiten sind deshalb relativ kurz. Außerdem ist ungehärtetes Agglomerat so weich, daß keine Metallverunreinigungen von der Wand des Taumeltrockners abgekratzt werden. Auf diese Weise wird der Gehalt an

20 Metallverunreinigungen verringert. Beides trifft auf die Fluorierung von Schmelzgranulat nicht zu. In diesem Fall sind für die Fluorierung höhere Temperaturen und wesentlich längere Reaktionszeiten erforderlich, um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß die Reaktion unter

25 Diffusionskontrolle abläuft. Außerdem kratzt das harte und scharfe Schmelzgranulat eine beträchtliche Menge an Metall von der Wand des Taumeltrockners ab. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führt zu einer stärkeren Verunreinigung mit Metallen. Diese Verunreinigungen sind

30 schwer zu entfernen. Die gemessene Größenordnung der Metallverunreinigung stieg bei Anwendung des Granulatverfahrens um zwei Zehnerpotenzen an.

Das fluorierte Agglomerat wird anschließend

35 schmelzgranuliert.



Bei der Trocknung und der Fluorierung wird das Agglomerat in gewissem Maß zerkleinert. Dabei entstehen Feinanteile, die den freien Fluß des Materials behindern. Es ist vorteilhaft, das fluorierte Agglomerat vor der  
5 Schmelzgranulierung zu kompaktieren. Auf diese Weise wird eine verlässlichere konstante Zudosierungsrate erreicht.

Die Schmelzgranulierung von fluorierten Agglomeraten bietet im Vergleich zur Schmelzgranulierung von  
10 nichtfluorierten Agglomeraten viele Vorteile. Die Schmelzgranulierung verläuft praktisch ohne Zersetzung. Der MFI-Wert bleibt nahezu unverändert. Dieser Befund läßt darauf schließen, daß im wesentlichen keine schwachen Hauptkettenbindungen vorliegen. Die Korrosion  
15 der verwendeten Apparaturen wird wesentlich reduziert. Daher werden Metallverunreinigungen nur in unbedeutender Menge aufgenommen. Die Emission von gasförmigen Zersetzungsprodukten am Düsenausgang wird wesentlich reduziert (zum Beispiel um vier Zehnerpotenzen). Das  
20 gesamte Verfahren wird dadurch wesentlich sicherer. Das Auftreten von Düsenverlegungen wird wesentlich reduziert. Daher ist das Verfahren leichter zu überwachen. Die Schmelzgranulate weisen im Unterschied zu Schmelzgranulaten aus nichtfluorierten Agglomeraten, die  
25 den Extruder häufig typisch kaffeebraun gefärbt verlassen, keinerlei Verfärbung auf.

Der MFI-Wert des nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellten Schmelzgranulats nimmt im Vergleich zum bei  
30 der Polymerisation angefallenen Copolymer nur leicht, nämlich um etwa 10 %, zu. Dadurch kann man leichter eine gleichbleibende Qualität erzielen.

Das Schmelzgranulat wird, wie in DE-A-195 47 909  
35 beschrieben, zur Entfernung von flüchtigen Anteilen und COF-Gruppen einer wäßrigen Behandlung unterworfen. Da

kaum gasförmige Zersetzungsprodukte und saure Endgruppen vorhanden sind, wird auch hier die Korrosion des aus rostfreiem Stahl bestehenden Wasserbehandlungsbehälters beträchtlich verringert. Außerdem wird die weitere Verunreinigung mit Schwermetallen vermindert. Darüber hinaus werden aus dem Herstellungsverfahren stammende wasserlösliche Salze entfernt. Die Menge an extrahierbarem Fluorid wird auf weniger als 1 ppm vermindert.

#### Prüfmethoden

Der MFI-Wert wird gemäß ASTM D 1238 (DIN 53735) bei 372 °C mit einer Last von 5 kg gemessen. Der MFI-Wert kann in den Wert der Schmelzviskosität in 0,1 Pas (Poise) umgerechnet werden, indem man 53150 durch den MFI-Wert dividiert (g/min).

Der Gehalt an HFP kann durch FTIR-Spektroskopie gemäß US-A-4 552 925 ermittelt werden. Die Absorption bei den Wellenzahlen 980 cm<sup>-1</sup> bzw. 2350 cm<sup>-1</sup> wird an einem Film der Dicke 0,05 ± 0,01 mm bestimmt, der bei 350 °C hergestellt wird und mit einem FTIR-Nicolet Magna 560 FTIR-Spektrometer vermessen wird. Der HFP-Gehalt wird gemäß folgender Gleichung ermittelt:

$$\text{HFP-Gehalt (Gew.-%)} = A_{980}/A_{2350} \times 3,2.$$

Die Endgruppen (-COOH, -COF, -CONH<sub>2</sub>) werden mittels FTIR-Spektroskopie bestimmt, wie es in EP-B-226 668 und US-A-3 085 083 beschrieben ist. Dabei verwendet man einen bei 350 °C hergestellten Film mit einer Dicke von 0,1 mm und einen Referenzfilm aus einem Material, das keine der zu analysierenden Endgruppen enthält. Es wurde ein Nicolet Magna 560 FTIR-Spektrometer mit Software im interaktiven Substraktionsmodus verwendet. Bei Angabe der

Zahl der Endgruppen ist die Summe der isolierten und assoziierten COOH-, CONH<sub>2</sub>- und COF-Gruppen gemeint.

Die Schmelzpunkte der Copolymere wurden durch DSC nach  
5 ASTM D 4591-87 mit einer Aufheizrate von 10 K/min.  
bestimmt. Die hier angegebene Schmelztemperatur ist die  
Peaktemperatur der Endotherme beim zweiten Schmelzen.

Die Breite der Molekulargewichtsverteilung, die durch das  
10 Mw/Mn-Verhältnis charakterisiert ist, wurde durch  
rheologische Spektroskopie mit einem "Advanced Rheometer  
Expansion System" (ARES) der Firma Rheometric Scientific  
bestimmt. Die Messungen wurden bei 372 °C durchgeführt  
und nach der Methode von W. H. Tuminello, Polym. Eng.  
15 Sci. 26, 1339 (1989), ausgewertet.

Zur Bestimmung der Metallgehalte wurden die Proben bei  
Raumtemperatur 72 Stunden lang mit 3%iger HNO<sub>3</sub> extrahiert  
und die Extrakte mittels Atomabsorptionsspektroskopie  
20 analysiert.

Der Gehalt an extrahierbaren Fluoridionen im  
Schmelzgranulat wurde nach der in EP-B-220 910  
angegebenen Methode bestimmt. Die Extraktion wurde jedoch  
25 nur mit Wasser durchgeführt.

#### Beispiel 1

30 In einem 1500-l-Reaktor aus rostfreiem Stahl wurden  
1000 l entionisiertes Wasser mit 3 kg des Ammoniumsalzes  
der Perfluorooctansäure vorgelegt. Die Luft wurde durch  
Evakuieren und durch Spülen mit Stickstoff entfernt. Der  
Reaktor wurde auf 70 °C aufgeheizt und bei dieser  
35 Temperatur gehalten. Danach wurden 2 kg einer 25%igen  
wäßrigen Ammoniaklösung zugegeben.

Der Reaktor wurde mit TFE und HFP auf einen Gesamtdruck von 17 bar gebracht, wobei der HFP-Partialdruck 12,5 bar betrug. Die Polymerisation wurde durch Zugabe von 1600 g Ammoniumpersulfat als Lösung in 5 l entionisiertem Wasser innerhalb von 10 min in Gang gebracht. Der Druck wurde durch Einspeisung einer Gasmischung aus TFE/HFP in den Reaktor konstant gehalten. Das TFE/HFP-Gewichtsverhältnis betrug 0,14. Nach 6 Stunden wurde die Reaktion durch Unterbrechung der Monomierzufuhr beendet. Die Monomere wurden durch Entspannen des Reaktors abgelassen. Der Reaktor wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur entladen. Der Feststoffanteil der Polymerdispersion betrug 29 %. Die Dispersion war praktisch frei von Koagulat. Der MFI-Wert betrug 20 g/min. Der HFP-Gehalt des Copolymers belief sich auf 13 Gew.-%. Der Schmelzpunkt betrug 255 °C. Das Copolymer wies 660 COOH-Endgruppen pro 10<sup>6</sup> Kohlenstoffatome auf. Das gemessene Mw/Mn-Verhältnis betrug 1,7, wohingegen das aus der Auftragung der Polymerisationsgeschwindigkeit gegen die Zeit berechnete Mw/Mn-Verhältnis sich auf 1,6 belief.

Die Dispersion wurde mit einem Homogenisator koaguliert und mit Benzin agglomeriert. Das Agglomerat wurde dreimal mit entionisiertem Wasser gewaschen und 6 Stunden bei 180 °C in einem Taumeltrockner getrocknet, wobei zunächst mit Stickstoff gespült und dann im Vakuum fertig getrocknet wurde.

Das erhaltene Agglomerat wurde in zwei Teile aufgeteilt. Ein Teil wurde anschließend schmelzgranuliert, mit Wasser gewaschen und getrocknet, wobei sich eine kaffeebraune Farbe ergab. Nach Fluorierung und nochmaliger Behandlung mit Wasser zur Entfernung von verbliebenen COF-Endgruppen verschwand die Verfärbung. Diese Probe wird als A0 bezeichnet. Das Material wies 43 Endgruppen pro Million Kohlenstoffatome auf. Der andere Teil des Agglomerats

wurde zunächst fluoriert, dann schmelzgranuliert, mit Wasser behandelt und getrocknet. Diese Probe mit der Bezeichnung A1 wies nur 18 Endgruppen pro Million Kohlenstoffatome auf.

5

Bei jedem Verfahrensschritt wurde der Gehalt an Eisen, Nickel und Chrom nach dem Extraktionsverfahren ermittelt. Die Ergebnisse sind zusammen mit dem Betrag an Endgruppen in Tabelle 1 aufgeführt.

10

Tabelle 1:

Metallkontamination der Proben A0 und A1 nach den verschiedenen Aufarbeitungsschritten. Das Agglomerat wies 660 Endgruppen auf.

15

Probe A0: Fluorierung des Schmelzgranulats (Vergleich)

Aufarbeitungsschritte					
Metall- ionen	Agglomerat [ppb]	Schmelz- granulat [ppb]	mit Wasser behandelt [ppb]	fluoriertes Schmelz- granulat [ppb]	Endprodukt: Schmelzgranulat nach Wasserwäsche <sup>*)</sup> [ppb]
Fe	10	247	198	892	550
Ni	> 10	41	22	56	21
Cr	> 10	38	19	71	27

<sup>\*)</sup> 43 Endgruppen pro Million Kohlenstoffatome

Probe A1: Fluorierung des Agglomerats (Erfindung)

Aufarbeitungsschritte				
Metallionen	Agglomerat [ppb]	fluoriertes Agglomerat [ppb]	Schmelz- granulat [ppb]	Endprodukt: Schmelzgranulat nach Wasserwäsche <sup>*)</sup> [ppb]
Fe	10	14	18	14
Ni	> 5	> 5	> 5	> 5
Cr	> 5	> 5	> 5	> 5

20

<sup>\*)</sup> 18 Endgruppen pro Million Kohlenstoffatome

Die Fluorierung wurde in einem 300-l-Taumeltrockner aus rostfreiem Stahl mit einer Mischung aus 10 % Fluor in Stickstoff bei 140 °C (Probe A0) beziehungsweise bei 100 bis 140 °C (Probe A1) durchgeführt. Einzelheiten sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die Fluormischung mußte mehrmals ausgetauscht werden (Nachfüllung). Am Ende der Fluorierung wurde überschüssiges Fluor durch Spülen mit Luft aus dem Reaktor verdrängt. Das überschüssige Fluor wurde durch Hindurchleiten des Luftstroms durch eine Schüttung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Granulat und durch einen eine wäßrige  $\text{CaCO}_3$ -Aufschlammung enthaltenden Wäscher absorbiert.

Tabelle 2:

Fluorierungsbedingungen für Proben A0 bzw. A1

Probe	Zustand	Reaktions- temperatur [°C]	Zahl <sup>*)</sup> der Nachfüllungen	Gesamt- reaktionszeit [h]	Endgültige <sup>**) Z</sup> Zahl der Endgruppen
AO	Schmelzgranulat	200	16	8.5	43
A1	Agglomerat	140	7	4	12

<sup>\*)</sup> Nachfüllung nach jeder halben Stunde, außer der letzten Stunde

<sup>\*\*) Z</sup> Endgruppen sind die Summe von COOH, COF and CONH<sub>2</sub> pro Million Kohlenstoffatome

Die wäßrige Behandlung des Schmelzgranulats (siehe DE-A-195 47 909) wurde in einem 1000-l-Reaktor aus rostfreiem Stahl durchgeführt. 200 kg des Schmelzgranulats und 400 l entionisiertes Wasser mit 1 l einer 25%igen Ammoniaklösung wurden im Reaktor vorgelegt. Der Reaktor wurde auf 100 °C aufgeheizt und im Fall des nichtfluorierten Schmelzgranulats 4 Stunden und im Fall des fluorierten Schmelzgranulats 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Diese Reaktionszeit wird benötigt, um den Gehalt an COF-Endgruppen auf weniger als 5 ppm zu verringern. Der Reaktor wurde durch zweimaliges

Austauschen des Wassers gekühlt. Die Trocknung des Produkts erfolgte durch Einblasen von Heißluft in den Reaktor. Das Schmelzgranulat wies einen Gehalt an extrahierbaren Fluoridionen von 0,1 ppm auf.

5

## Beispiel 2

Probe A11 wurde zusammen mit einem handelsüblichen Produkt mit der Bezeichnung C1 unter zwei verschiedenen Sätzen von Bedingungen über einen Drahtbeschichtungs-extruder geschickt. Probe A11 wurde wie A1 hergestellt, besaß aber einen MFI-Wert von 24 g/min. Bezüglich Polymerisation und Aufarbeitung wurde bei A11 wie bei A1 verfahren. A11 weist 28 Endgruppen und einen Eisengehalt von 18 ppb auf. Das gemessene Mw/Mn-Verhältnis betrug 1,6. Der berechnete Wert betrug 1,7. Der Gehalt an extrahierbaren Fluoridionen betrug 0,2 ppm.

Die Beschichtungsbedingungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3

Beschichtungsverhalten des erfindungsgemäßen Materials im Vergleich zum handelsüblichen Produkt C1 und zur Probe A0

LaufNr.	1	2	3
Probe	A11	A11	C1
MFI, g/min	24	24	21
Kupferdraht-Temperatur [°C]	176 (350 F)	193 (380 F)	177 (350 F)
Kegellänge [cm]	5,1 (2,0 Zoll)	3,8 (1,5 Zoll)	5,1 (2,0 Zoll)
Düsentemperatur [°C]	380 (716 F)	391 (735 F)	380 (716 F)
Extrudergeschwindigkeit [U/min]	21,3	24,7	18,5
Liniengeschwindigkeit [m/min]	521 (1710 f/min)	611 (2006 f/min)	427 (1402 f/min)

25

Die Temperaturprofile, die in der Tabelle nicht  
aufgeführt sind, wurden zur Maximierung des  
Linienausstoßes etwas nachgeregelt, wobei die Abweichung  
von der Isolierungsexzentrizität zwischen 0,00076 und  
5 0,0018 cm (0,0003 und 0,0007 Zoll) gehalten wurde.

In den Läufen 1 und 2 waren während der Laufzeit weder  
deutliche Düsenverlegungen noch Kegelbrüche festzustellen.  
Im Lauf 3 wurden bei gleicher Laufzeit beträchtliche  
10 Düsenverlegungen und Kegelbrüche festzustellen. Bei  
Alterung von C1 oberhalb der Schmelztemperatur (das heißt  
250 °C) ergab sich eine merkliche bräunliche Verfärbung.

#### 15 Beispiel 3

Die Proben A11, A12 und handelsübliche Produkte wurden  
durch einen leicht verschiedenen Drahtbeschichtungs-  
extruder geschickt.

20

Die Beschichtungsbedingungen sind in Tabelle 4  
aufgeführt.

Tabelle 4

25 Beschichtungsverhalten des erfindungsgemäßen Materials im  
Vergleich zu zwei Handelsprodukten

Lauf Nr.	1	2
Probe	A11/A12	C2
MFI, g/min	24/23	25
Kupferdraht-Temperatur [°C]	193/190 (380 F/375 F)	177 (350 F)
Kegellänge [cm]	5,1 (2,0 Zoll)	5,1 (2,0 Zoll)
Düsentemperatur [°C]	404 (760 F)	404 (760 F)
Extrudergeschwindigkeit [U/min]	42,5	32,0
Liniengeschwindigkeit [m/min]	518 (1700 f/min)	415/417 (1390 f/min)



Die Temperaturprofile wurden zur Maximierung des  
Linienausstoßes etwas nachgeregelt, wobei die Abweichung  
von der Isolierungsexzentrizität zwischen 0,00076 und  
0,0018 cm (0,0003 und 0,0007 Zoll) gehalten wurde.

5

Im Lauf Nr. 1 waren über einen Zeitraum von 29 Stunden  
bei der Extrusion von Drähten in den Farben blau, grün,  
orange, braun und weiß keine deutlichen Düsenverlegungen  
und nur 2 Kegelbrüche zu beobachten.

10

Im Lauf Nr. 2 waren während einer Laufzeit von 24 Stunden  
beträchtliche Düsenverlegungen und durchschnittlich 6 bis  
8 Kegelbrüche festzustellen.

15

Ansprüche

1. Aus der Schmelze verarbeitbares, schmelzgranuliertes  
5 Copolymer, das im wesentlichen aus Monomereinheiten  
von 78 bis 95 Gew.-% Tetrafluoroethylen, 5 bis  
22 Gew.-% Hexafluorpropen und höchstens 3 Mol-%  
fluorierten Monomeren, die mit einem Gemisch von  
Tetrafluorethylen und Hexafluorpropen  
10 copolymerisierbar sind, besteht, ein Verhältnis von  
gewichtsmittlerem zu zahlenmittlerem  
Molekulargewicht von weniger als 2 und weniger als  
80 instabile Endgruppen pro  $1 \cdot 10^6$  Kohlenstoffatome  
aufweist und durch wäßrige Emulsionspolymerisation  
15 erhalten wird.
2. Copolymer nach Anspruch 1, das weniger als 200 ppb  
Schwermetalle enthält.
- 20 3. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, das weniger als  
40 instabile Endgruppen pro  $1 \cdot 10^6$  Kohlenstoffatome  
aufweist.
4. Copolymer nach Anspruch 1 oder 2, das im  
25 wesentlichen kein extrahierbares Fluorid enthält.
5. Verfahren zur Herstellung eines Copolymers, das im  
wesentlichen aus Einheiten von 78 bis 95 Gew.-%  
Tetrafluorethylen, 5 bis 22 Gew.-% Hexafluorpropen  
30 und höchstens 3 Mol-% fluorierten Monomeren, die mit  
einem Gemisch von Tetrafluorethylen und  
Hexafluorpropen copolymerisierbar sind, besteht und  
ein Verhältnis von gewichtsmittlerem zu  
zahlenmittlerem Molekulargewicht von weniger als

- 2 und weniger als 80 instabile Endgruppen pro  $1 \cdot 10^6$  Kohlenstoffatome aufweist, bei dem man die Monomere durch wäßrige Emulsionspolymerisation in wäßrigem Medium polymerisiert, das Copolymer im wesentlichen mit mechanischen Mitteln koaguliert, das koagulierte Copolymer agglomeriert, indem man es mit einer mit Wasser im wesentlichen nicht mischbaren organischen Flüssigkeit in Berührung bringt, das Agglomerat isoliert, das Agglomerat ohne Teilsintern zu einem freifließenden Produkt trocknet, das freifließende Agglomerat bei einer Temperatur von 60 °C bis zur Vorsintertemperatur so lange mit einer wirksamen Menge Fluor in Berührung bringt, daß instabile Endgruppen im wesentlichen in stabile Endgruppen überführt werden, das fluoriierte Agglomerat schmelzgranuliert und das Schmelzgranulat bei einer Temperatur von 60 bis 130 °C mit Wasser in Berührung bringt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem man ein wäßriges Polymerisationsmedium einsetzt, das im wesentlichen frei von Kettenübertragungsmitteln ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem man als Polymerisationsmedium Wasser einsetzt.
8. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem man ein Polymerisationsmedium einsetzt, das im wesentlichen frei von Alkalimetallionen ist.
9. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem man bei der Agglomerierung eine organische Flüssigkeit einsetzt, die frei von Halogenatomen ist.

10. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem man die Fluorierung bei einer Temperatur von 60 bis 150 °C durchführt.
- 5 11. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem man das Schmelzgranulat mit 0,01 bis 1 Gew.-% Ammoniak oder eine Verbindung, die unter den Kontaktierungsbedingungen Ammoniak freisetzt, enthaltendem Wasser in Berührung bringt.
- 10 12. Verfahren zur Verringerung der Häufigkeit von Kegelbrüchen bei der Extrusionsbeschichtung von Drähten, umfassend die Schritte:
- 15 a) Bereitstellen eines Copolymers, erhalten aus 78 bis 95 Gew.-% Tetrafluorethylen, 5 bis 22 Gew.-% Hexafluorpropen und höchstens 3 Mol-% fluorierten Monomeren, die mit einem Gemisch von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropen copolymerisierbar sind, wobei ein Verhältnis von gewichtsmittlerem zu zahlenmittlerem
- 20 Molekulargewicht von weniger als 2 besteht;
- b) Bereitstellen eines Drahts oder Leiterkabels;
- c) Extrudieren des Copolymers um den Leiter bei einer Temperatur, die ausreicht, um einen
- 25 gleichbleibenden Fluß des Polymers zu liefern.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das Polymer weniger als 80 instabile Endgruppen pro  $1 \cdot 10^6$  Kohlenstoffatome aufweist.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei das Polymer weniger als 200 ppb Schwermetalle enthält.
15. Beschichteter Draht, hergestellt gemäß einem
- 35 Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 00/00528

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/22 C08F214/26 B29C47/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F B29C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 222 945 A (DU PONT) 27 May 1987 (1987-05-27) cited in the application page 10, line 33-36; examples 1,2 ---	1-15
X	WO 94 05712 A (DU PONT) 17 March 1994 (1994-03-17) page 15, line 21; claims 13-15; examples 1,14,22 -----	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 2000

Date of mailing of the international search report

08/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Appl. No.

PCT/EP 00/00528

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0222945	A	27-05-1987	NONE		
WO 9405712	A	17-03-1994	US	5266639 A	30-11-1993
			WO	9514719 A	01-06-1995
			CA	2140869 A	17-03-1994
			DE	69306402 D	16-01-1997
			DE	69306402 T	30-04-1997
			EP	0656912 A	14-06-1995
			JP	10114846 A	06-05-1998
			JP	7506873 T	27-07-1995
			US	5374683 A	20-12-1994
			US	5397829 A	14-03-1995
			US	5464904 A	07-11-1995
			US	5547761 A	20-08-1996
			DE	69325597 D	12-08-1999
			DE	69325597 T	03-02-2000
			EP	0731814 A	18-09-1996
			JP	9505623 T	03-06-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/00528

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08F8/22 C08F214/26 B29C47/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F B29C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 222 945 A (DU PONT) 27. Mai 1987 (1987-05-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 10, Zeile 33-36; Beispiele 1,2 -----	1-15
X	WO 94 05712 A (DU PONT) 17. März 1994 (1994-03-17) Seite 15, Zeile 21; Ansprüche 13-15; Beispiele 1,14,22 -----	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. April 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Friederich, P

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/00528

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0222945	A	27-05-1987	KEINE		
WO 9405712	A	17-03-1994	US	5266639 A	30-11-1993
			WO	9514719 A	01-06-1995
			CA	2140869 A	17-03-1994
			DE	69306402 D	16-01-1997
			DE	69306402 T	30-04-1997
			EP	0656912 A	14-06-1995
			JP	10114846 A	06-05-1998
			JP	7506873 T	27-07-1995
			US	5374683 A	20-12-1994
			US	5397829 A	14-03-1995
			US	5464904 A	07-11-1995
			US	5547761 A	20-08-1996
			DE	69325597 D	12-08-1999
			DE	69325597 T	03-02-2000
			EP	0731814 A	18-09-1996
			JP	9505623 T	03-06-1997